


POLYESTER FILM FOR COATING INTERIOR OF METAL CAN AND METAL CAN**Publication number:** JP2057339 (A)**Publication date:** 1990-02-27**Inventor(s):** WATANABE TAKEHIKO**Applicant(s):** TOYO BOSEKI**Classification:****- international:** *B32B15/09; B32B15/08; C08G63/181; C08G63/183; C08J5/18; C08L67/02; B32B15/08; C08G63/00; C08J5/18; C08L67/00; (IPC1-7): B32B15/08; C08G63/183; C08J5/18; C08L67/02***- European:****Application number:** JP19880208600 19880822**Priority number(s):** JP19880208600 19880822**Also published as:** JP2621406 (B2)**Abstract of JP 2057339 (A)**

PURPOSE:To prevent peeling or cracking and to improve flavor resistance by forming a film of a polyester material having the acid content of specific ratios of isophthalic acid terephthalic acid and/or orthophthalic acid, and glycol content of specific number of carbons, heat treating it, and setting its specific weight by a MicroRaman method to a specific value or less. **CONSTITUTION:**The acid content of polyester film for coating the interior of a metal can contains 50 - 95 mol% of telephthalic acid, and 50 - 5mol% of orthophthalic acid, and glycol content of 2-5C, and its specific weight by a MicroRaman method when it is heat treated under temperature conditions of 210 deg.C and 2 minutes is set to 1.350 or less.; When the film is laminated on the inner face of the can, the film is laminated on a metal plate before it is molded in a can shape, and entered to a can manufacturing step. Accordingly, the operations are largely simplified to enhance its productivity.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-57339

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)2月27日

B 32 B 15/08

1 0 4

7310-4F

C 08 G 63/183

NNA

6904-4J

C 08 J 5/18

CFD

8720-4F

// C 08 L 67:02

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 金属缶内装用ポリエステルフィルム及び金属缶

⑯ 特 願 昭63-208600

⑰ 出 願 昭63(1988)8月22日

⑱ 発 明 者 渡 辺 武 彦 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 東洋紡績株式会社本店

⑲ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

⑳ 代 理 人 弁理士 植木 久一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

金属缶内装用ポリエステルフィルム及び金属缶

2. 特許請求の範囲

(1) 酸成分が、テレフタル酸：50～95モル％、イソフタル酸及び／又はオルソフタル酸：50～5モル％からなり、

グリコール成分が、炭素数2～5のグリコールからなるポリエステル原料によって形成され、210℃、2分の温度条件下で熱処理した後のマイクロラマン法による比重が1.350以下であることを特徴とする金属缶内装用ポリエステルフィルム。

(2) 請求項(1)のポリエステルフィルムを内装してなる金属缶。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐熱性及び保香性(耐フレーバー性)に優れた金属缶内装用ポリエステルフィルムに関し、殊に金属缶製造過程中に遭遇する種々の

環境に対して安定であり、製品缶の内面において剝離やクラック等の欠陥を生じることが少ない金属缶内装用ポリエステルフィルム及び該フィルムを内装してなる金属缶に関するものである。

〔従来の技術〕

製缶技術並びに缶用素材技術の進歩により、食料用殊に飲料用の金属缶の生産は飛躍的な伸びを示している。こうした金属缶の材質としては、Al、Fe及びこの両者の複合材料であるバimetタル材等が利用されており、打ち抜き加工、絞り加工、しごき加工等を駆使して缶体の製造が行なわれている。こうして得られた金属缶の内面には、内容物の風味やフレーバーを損なわない様に、また缶素材の腐食を防止し得る様に内装材が添設されている。

金属缶内装材としては、まず毒性がなく、加熱殺菌処理に耐えることができ、溶出物質量の少ない素材であることが要求され、さらに金属缶との接着性及び加工性が良好であり、その上で耐フレーバー性に優れたものが求められており、従来、こ

の様な金属缶内装材としてはポリ塩化ビニル系樹脂が採用され、これをスプレーコーティングによって金属缶内面に塗膜する手法が採られていた。

しかるにポリ塩化ビニル系樹脂は焼却時に塩素ガスが発生するという問題があると共にバリアー性能が不十分で、且つ衛生性にも問題がある。一方スプレーコーティング法自体も、工程的に見てその操作が煩雑であり、生産コストが高いという欠点がある。こうした理由からポリ塩化ビニル系樹脂のスプレーコーティング技術に対しては必らずしも満足が得られている訳ではなく、これに替わる技術が要望されているのが現状である。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明者等は、こうした状況のもとで、スプレーコーティングに替る技術について種々検討を重ねた結果、金属缶内面にプラスチックフィルムをラミネートするという方針を立てて見た。しかして該ラミネート用フィルムについては、金属缶内装材用として必要な前記特性の全てを満足する

レー操作を行わなければならない生産性の向上には限界がある。これに対し金属缶内面にフィルムをラミネートする場合には缶形状に成形する前の金属板にフィルムをラミネートした後製缶工程に入るという手法を採用することができるので、操作は大幅に簡素化されて生産性を高めることができ、金属缶内面への内装材の添設を経済的に実施することができるとの期待が持たれた。尚金属板へフィルムをラミネートする技術そのものについては、金属板製造の過程でラミネートするか、あるいは金属板を製造した後、別工程でフィルムをラミネートするかは自由である。

ところがこの様にラミネートされたフィルムは、金属板と一緒に製缶工程中の過酷な変形加工を受け、更に金属板の塑性変形に伴って発生する熱或は金属缶外面への印刷の際及び食品殺菌処理の際の高熱を受ける。その為、これらの工程を通過してもフィルムの特性が劣化しないことが要求される。換言すれば製缶、印刷、殺菌処理等の諸工程を通過した後においても十分な耐フ

ことが要求されるのでその選択が難しく、選択の如何によって上記方針の成否が左右されとも言える。本発明者等はこれらの条件を満足し、特に食品の風味やフレーバーを損わず、且つ安価な金属缶内装用フィルムを提供すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

〔課題を解決するための手段〕

即ち本発明は、酸成分が、テレフタル酸：50～95モル%、イソフタル酸及び／又はオルソフタル酸：50～5モル%からなり、グリコール成分が、炭素数2～5のグリコールからなるポリエステル原料によって形成され、210℃、2分の温度条件下で熱処理したときのMicroRaman法による比重が1.350以下である点に要旨を有する金属缶内装用ポリエステルフィルム及び該フィルムを内装してなる金属缶を提供するものである。

〔作用〕

スプレーコーティング法の場合には、製缶後の缶内面にポリ塩化ビニル樹脂等のスプレーコーティングを行なっていたので金属缶1個毎にスプ

レーバー性、缶内面との接着性、防食のための保護性等を備えていることが重要となる。

こうした観点から種々のプラスチックフィルムについて、各特性の安定性について検討したが、ポリオレフィンやポリアミドなどの多くの汎用素材は耐熱性や保香性の点で不十分であり、ポリエステルフィルムが最適であることを確認した。

ところで金属板にポリエステルフィルムをラミネートするに当たっては、接着剤を使用したときは接着剤の毒性や耐熱性等が問題となり、接着力の経時低下によるラミネートフィルムの剥離といった事態も考えられる。又接着剤を使用すれば当然ラミネートコストが上昇することにもなる。そこで本発明では接着剤を使用することなく、即ち金属缶内面に融着することができるラミネート用フィルムであることを基準としてポリエステルフィルムを選択することとした。そして種々のポリエステルフィルムを金属板に融着してみると、多くのポリエステルフィルムは融点に近い温度で

金属板にラミネート（融着）することのできることを確認され、中でも非晶質性であることが種々の観点から好ましいことが分かった。

即ち結晶性ポリエステルの場合は、ラミネートしたときには結晶性が崩れて非晶質状態になっているが、製缶、印刷、加熱殺菌などの工程で熱を受けると結晶化が進み、ラミネートしたフィルムがもろくなって剝離したり、クラックを発生することが分かった。そこで本発明では製缶工程以降の熱履歴によってフィルム特性が劣化することのない様に結晶化の問題のない非晶性ポリエステル乃至結晶性の低いポリエステルを求めて更に研究を重ねた結果、前記構成で示される本発明の金属缶内装用ポリエステルフィルムを完成するに至った。

以下実験説明を混じえて本発明をさらに詳細に説明する。まずフィルムの基本的特性として食品の風味やフレーバーを保持する性能に優れていることが重要であり、これを備えたポリエステルフィルムを見出すべく、種々のポリエステルの保

香性を調べたところ第1表に示す結果が得られた。

(以下余白)

第 1 表

		グリコール成分								
		EG	PG	EG/PG (モル分率)	EG/DEG (モル分率)	EG/1,4 BG (モル分率)	EG/NPG (モル分率)	EG/CHDM (モル分率)	1,4 BG	1,6 HD
酸 成 分	TPA	●	●	○ 35/65	○ 56/44	○ 58/42	○ 72/28	× 70/30	○	×
	TPA/IPA (60/40)	○	○	○ //	○ //	△ //	△ //	× //	△	×
	TPA/IPA (80/20)	○	○	○ //	○ //	○ //	△ //	× //	△	×
	TPA/IPA (90/10)	○	○	○ //	○ //	○ //	○ //	× //	○	×
	SA	×	×	×	×	×	×	×	×	×

注) EG : エチレングリコール CHDM : シクロヘキサジメチルアルコール
 PG : プロピレングリコール 1,6-HD : 1,6-ヘキサジオール
 DEG : ジエチレングリコール TPA : テレフタル酸
 1,4-BG : 1,4-ブチレングリコール IPA : イソフタル酸
 NPG : ネオペンチルグリコール SA : セバシン酸

保香性評価 ● : 優れている ○ : 良好 △ : やや不良 × : 不良
 表中の数字はモル比率を示す。

この実験結果より酸成分がTPAあるいはTPAとIPAの混合物であり、グリコール成分がEG、PG、1,4-BGから選ばれる1種以上の成分であるポリエステルフィルムの場合は特に耐フレーバー性に優れていることが分かった。これに対し、酸成分がセバシン酸であるポリエステルやグリコール成分が1,6-HDであるポリエステルフィルムは耐フレーバー性の観点から排除されるべきであることが分かった。

一方上記耐フレーバー性の良好なポリエステルフィルムの中でも、酸成分がTPA100%であり、共重合成分としてIPA等を全く含まないポリエステルフィルムは、結晶性が強く、ラミネート後の熱環境によって結晶化が進み、剝離やクラックを発生し易い。従ってラミネート後の熱劣化等を考慮すれば、酸成分がTPA単独であるポリエステルフィルムを採用することはできない。又本発明に係るポリエステルフィルムは、金属板に対して融着する必要があるので、融着温度（一般に200～240℃）で分解せず安定した品質

を保つものでなければならない。もっともある程度融解しなければ融着そのものが不可能あるいは不安定になるので融点は240℃以下であることが望ましい。

こうした諸要求を満足するポリエステルフィルムについて検討を重ねた結果、前記構成に示される様に酸成分が、テレフタル酸：50～95モル%、イソフタル酸及び／又はオルソフタル酸：50～5モル%からなり、グリコール成分が、炭素数2～5のグリコールであるポリエステルフィルムが上記要求に適合するものであることが分かった。但し上記要求を満足するだけでは酸成分とグリコール成分の組合せ及び組成によっては製缶工程以降の熱環境下において結晶化度が高くなりすぎる恐れがあるので、結晶化度は上記酸成分とグリコール成分の配合比を上記配合比率の範囲内で適宜調整しなければならない。そしてこうした配合比調整の尺度となるのが下記熱処理条件でポリエステルフィルムを処理したときの比重（Micro Raman法で測定）である。

熱処理条件 210℃×2分

即ち本発明に係るポリエステルフィルムは、上記熱処理後の比重が1.350以下であることが不可欠であり、該比重が1.350を超えると、製缶工程以降の熱環境において結晶化が過度に進行し、材質の劣化を引き起こす。

本発明の基本構成は以上の通りであるが、フィルム製造工程及び金属板へのラミネート工程における加工性を上げることを目的として炭酸カルシウムやサイロイドなどの滑剤を添加したり、必要に応じて金属板に対する接着性を改良する目的でフィルムの片面にコロナ放電処理や化学処理などの表面処理を施してもよい。更にポリエステル改良剤などの添加剤を加えることも許される。尚通常のポリエステルフィルムではレトルト処理（130℃×30分）をすると白化するなどの問題が発生するが、この対策としてコポリエステルを添加すると白化の問題が解決する。

又本発明に係るポリエステルフィルムは、一軸方向さらには2軸方向に延伸されたものであるこ

とが望ましく、延伸方向と製缶時のフィルム変形方向を一致させることによって製缶時のフィルム損傷を減少させることができる。さらにフィルムの厚みは9～50μm最も好ましくは20～25μmとすることが望まれ、9μm未満ではフィルム厚さが小さすぎる為に製缶加工時に破れ等が生じ易くなる。一方50μmを超えるのは過剰品質であり不経済である。

又、本発明ポリエステルフィルムの添設対象となる金属缶の材質としては前述のAl、Fe及びこれらのバイメタル材等が例示され、その内面に前述の工程に従い本発明フィルムを添設することによって本発明金属缶を得ることができる。尚金属缶素材の外面相当側には絞り加工等の際の加工性を向上させる目的でSnめっき等を施しておくことが推奨される。

[実施例]

(I) ホモポリマー：TPA/EG

= 100 / 100 (重量部)

(II) コポリマー：TPA/IPA/EG

$$= 78 / 22 / 100 (\text{重量部})$$

(iii) TPA / IPA / EG = 78 / 22 / 100 (重量部) のコポリマーからなる2軸延伸フィルム

上記(i) ~ (ii)のポリマー若しくは(iii)のフィルムの比重(S.G.)をMicro Raman法によって測定したところ、第2表に示す結果が得られた。

(以下余白)



第 2 表

		比 重
(i) ホモポリマー	非晶部	1.33
	結晶部	1.399
(ii) コポリマー		1.3378 ~ 1.3384
(iii) 2軸延伸フィルム		1.3387

(以下余白)



次に種々の組成のポリエステルフィルム及び該フィルムを下記条件で熱処理して得たフィルムの比重を同様に測定したところ第3表に示す結果が得られた。

熱処理条件 210℃ × 2分

(以下余白)



第 3 表

	組 成					融 点 (%)	比 重			
	酸 成 分 (モル%)			グリコール成分 (モル%)			熱 処 理 前			熱処理後
	T P A	I P A	O P A	E G	P G		非晶部のみ	結晶部のみ	全体	全 体
1	78	22	—	100	—	200	1.3320	1.4295	1.3613	1.3228
2	82.4	17.6	—	100	—	224	1.3360	1.4290	1.3686	1.3118
3	86.8	13.2	—	100	—	237	1.3342	1.4410	1.3716	1.3419
4	89	11	—	100	—	239	1.3344	1.4403	1.3768	1.3455
5	100	—	—	100	—	260	1.3370	1.4502	1.4000	1.3800
6	55	45	—	100	—	157	1.3110	1.4199	1.3328	1.3211
7	94	6	—	100	—	250	1.3310	1.4377	1.3790	1.3450
8	85	15	—	—	100	205	1.2819	1.4266	1.3398	1.3215
9	85	15	—	50	50	130	1.2723	1.4213	1.3319	1.3210
10	90	—	10	100	—	240	1.3217	1.4428	1.3701	1.3407
11	80	—	20	100	—	200	1.3246	1.4419	1.3657	1.3321

注) O P A : オルソフタル酸

〔発明の効果〕

本発明は以上の様に構成されており、金属板に対して融着することができ、製缶工程における絞り加工に際しても破損することなく変形に追従することができ、製缶工程以降の熱環境によって剝離やクラックを起こすことのない耐フレーバー性に優れたポリエステルフィルム並びに該フィルムを内装した金属缶を提供することができる。かくして従来のスプレーコーティングに代えてフィルムラミネートによる金属缶内装技術を実用化することが可能となり、金属缶の生産コストを低減することができた。

出願人 東 洋 紡 績 株 式 会 社

代理人 弁理士 植 木 久

代理人 弁理士 浅 草 栄 三

